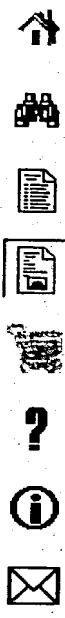




JP5295184

Biblio Drawing

espacenet

RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN APPEARANCE

Patent Number: JP5295184

Publication date: 1993-11-09

Inventor(s): KAKO TAKASHI; others: 01

Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: JP5295184

Application Number: JP19920100064 19920421

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L23/02; C08L23/12; C08L23/16; C08L53/00; C08L53/02; C08L71/12

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a resin compsn. having improved oil resistance, chemical resistance, etc., by compounding a specific polyolefin resin, a polyphenylene ether resin, and a hydrogenation product of an arom. vinyl compd.-conjugated diene compd. block copolymer.

CONSTITUTION: A resin compsn. is prep'd. by compounding a polyolefin resin, a polyphenylene ether resin optionally contg. PS, and a hydrogenation product of an arom. vinyl compd.-conjugated diene compd. block copolymer. The polyolefin resin is selected from the group consisting of an ultrahigh-mol.-wt. high-density PE having a wt.-average mol.wt. (Mw) of 1,000,000 or higher or an MI of 0.1 or lower, a homo-PP having an MI of 0.1 or lower, an ultrahigh- mol-wt. random PP having an Mw of 1,000,000 or higher or an MI of 0.1 or lower and an ethylene content of 1-5%, an ultrahigh-mol.-wt. block PP having an Mw of 1,000,000 or higher or an MI of 0.1 or lower and an ethylene content of 3-10%, an isotactic PP having a stereoregularity measured by NMR of 93% or higher, and a polyolefin resin contg. 0.1-1 pt. 1,3; 2,4-p,p'-(alkyl-substd.) phenylidenesorbitol.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

6

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295184

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/02	L C U	7107-4 J		
23/12	L C N	7107-4 J		
23/16	L C Y	7107-4 J		
53/00	L L Y	7142-4 J		
53/02	L L Z	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-100064	(71)出願人 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成4年(1992)4月21日	(72)発明者 加来 尚 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者 水城 堅 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 表面外観に優れた樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリスチレン樹脂を含む同樹脂、およびビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物を含む樹脂組成物で、上記ポリオレフィン樹脂が以下の①～③の群より選ばれた樹脂組成物。

① M_w が100万以上、またはJISK 6758によるMI値が0.1以下である、超高分子量高密度ポリエチレン、またはホモポリプロピレン、1以下でエチレン成分含有量が1～5%の範囲の超高分子量ランダムポリプロピレンまたはエチレン成分含有量3～10%の範囲の超高分子ブロックポリプロピレン

② 立体規則性が93%以上のアイソタクチックポリプロピレン

③ 1,3;2,4-p,p'-フェニリデンソルビトールを0.1～1.0部含有するポリオレフィン樹脂

【効果】 射出成形金型内での溶融粘度差が小さくなるため、射出成形時のフローマークが大幅に減少し、表面外観が大幅に改良される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリスチレン樹脂を含むポリフェニレンエーテル樹脂、およびビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物を含む樹脂組成物であって、上記ポリオレフィン樹脂が以下の①～③の群より選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする表面外観に優れた樹脂組成物。

① ポリオレフィン樹脂が、重量平均分子量M_wが100万以上、またはJISK 6758によるM₁値が0.1以下である超高分子量高密度ポリエチレン；重量平均分子量M_wが100万以上、またはM₁値が0.1以下であるホモポリプロピレン、重量平均分子量M_wが100万以上、またはM₁値が0.1以下でエチレン成分含有量が1～5%の範囲の超高分子量ランダムポリプロピレンまたは重量平均分子量M_wが100万以上、またはM₁値が0.1以下でエチレン成分含有量3～10%の範囲の超高分子ブロックポリプロピレン

② ポリオレフィン樹脂が、NMRで測定した立体規則性が93%以上であるアイソタクチックポリプロピレン

③ ポリオレフィン樹脂が、1,3;2,4-p,p'-フェニリデンソルビトール、または1,3;2,4-p,p'-アルキル置換フェニリデンソルビトールを0.1～1.0部含有するポリオレフィン樹脂

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐油性、耐薬品性、耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ、射出成形時の表面外観に優れていることを特徴とする、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野で利用できる樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテルは、機械的特性、電気的特性、耐熱性に優れ、吸水性が低くかつ寸法安定性に優れるものの、成形加工性や耐衝撃性に劣る欠点を有するため、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレンとブレンドすることにより成形加工性や耐衝撃性の問題を改良し、例えば工業部品、電気・電子部品、事務機器ハウジング、自動車部品、精密部品などの樹脂成形体として広く利用されている。しかしながら、このポリフェニレンエーテルとハイインパクトポリスチレンからなる古典的なポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、耐衝撃性は改善されるものの、耐薬品性に劣る。

【0003】このため、例えば米国特許第3361851号、特公昭42-7069号には、ポリフェニレンエーテルをポリオレフィンとブレンドすることにより耐薬品性、耐衝撃性を改良する提案がなされているものの層剥離現象が著しく実用に耐えないので現状である。また、米国特許第3994856号には、ポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂を水添ブロック共重合体

とブレンドすることによる耐衝撃性、耐薬品性の改良に関する記述があり、同第4145377号には、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂とポリオレフィン／水添ブロック共重合体が20～80重量部／80～20重量部からなる予備混合物および水添ブロック共重合体とブレンドすることによる耐衝撃性、耐薬品性の改良に関する記載があり、さらに同第4166055、4239673及び4242263号各明細書には、ポリフェニレンエーテルをブロック共重合体または水添ブロック共重合体とポリオレフィンとブレンドすることによる耐衝撃性の改良が記載されている。そして米国特許第4383032号、ヨーロッパ特許公開第115712号およびオランダ特許第7410861号ではポリフェニレンエーテルをポリオレフィンおよび水添ブロック共重合体とブレンドすることにより耐衝撃性を改良する内容が記載されている。

【0004】また、米国特許第4863997号、特開昭63-113058号、同63-225642号、特開平1-98647号、および同1-221444号には、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物の改質に特定の水添ブロック共重合体を配合し、耐薬品性、加工性に優れた樹脂組成物を得ることが提案されている。

【0005】一方、本出願人は、特開昭63-218748号、同63-245453号、および特開平1-40556号において特定のブロック共重合体とポリオレフィンのコンパウンドをポリフェニレンエーテルと溶融混練た耐薬品性、加工性に優れた樹脂組成物を提案した。更に本出願人は、WO91/05016において層剥離とウェルド強度を改良したポリフェニレンエーテルとポリオレフィンよりなる樹脂成形体を提案している。

【0006】しかしながら、これらポリフェニレンエーテルとポリオレフィンとをブレンドした樹脂組成物に関する先行技術は古典的なポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂とから構成される樹脂組成物と比べ、耐薬品性、耐衝撃性を改良する効果はみられるものの、射出成形物にフローマークが出やすいという問題点を有する。ここでフローマークとは、射出成形に特有の現象であって、成形品表面にゲートを中心として縞模様状に流れの跡が残り、表面外観を悪くする現象である。フローマークの発生する機構は次の通りであると推測される。すなわち、最初にキャビティ内に流入した樹脂が温度降下し粘度が高くなったところへ、次に流入する高温低粘度の樹脂により半固化状のまま圧入されるため、均一速度で流动せず、よって縞模様が発生する。また、フローマークは射出成形金型のゲート形状依存性があり、ゲート径の細い場合に出やすく、太い場合に出にくい傾向があることがわかっている。また、射出条件にもより、射出速度が早い方が出やすく、遅い方が出にくいことがわ

30 30 40 40 50 50

かっている。しかしながら、これらの点を考慮しただけでは、完全にフローマークをなくすことは困難である。【0007】このため外観を重視する用途、例えば自動車外板、建材、家電の外装材等に用いる事ができず、その用途はきわめて限定されてしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した先行技術では達成できなかったポリフェニレンエーテルとポリオレフィン樹脂を含んだ樹脂組成物の射出成形品のフローマークを改良する事により、その用途範囲を大幅に広げる事にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らはフローマークを改良するため、射出成形金型内においての樹脂の固化時におけるポリオレフィン樹脂相とポリフェニレンエーテル樹脂相との溶融粘度差を小さくするために検討を行った。本発明の特徴は、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリスチレン樹脂を含むポリフェニレンエーテル樹脂、およびビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物を含む樹脂組成物であって、上記ポリオレフィン樹脂が以下の①～③の群より選ばれたものである点にある。

① ポリオレフィン樹脂が、重量平均分子量M_wが100万以上、またはJIS K 6758によるM_I値が0.1以下である超高分子量高密度ポリエチレン、または重量平均分子量M_wが100万以上、またはM_I値が0.1以下であるホモポリプロピレン、重量平均分子量M_wが100万以上、またはM_I値が0.1以下でエチレン成分含有量が1～5%の範囲の超高分子量ランダムポリプロピレンまたは重量平均分子量M_wが100万以上、またはM_I値が0.1以下でエチレン成分含有量3～10%の範囲の超高分子量ブロックポリプロピレン。

② ポリオレフィン樹脂が、NMRで測定した立体規則性が93%以上であるアイソタクチックポリプロピレン。

③ ポリオレフィン樹脂が、1,3;2,4-p,p'-フェニリデンソルビトール、または1,3;2,4-p,p'-アルキル置換フェニリデンソルビトールを0.1～1.0部含有するポリオレフィン樹脂。ポリオレフィン樹脂は1種でもよく、また、上記の群より選ばれる2種以上であってもよい。

【0010】ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリスチレンを含むポリフェニレンエーテル樹脂およびビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物よりなる組成物において、例えばポリオレフィン樹脂がポリプロピレンである場合、通常の射出成形グレードのポリプロピレン(M_I=1.0～3.0)を用いると、ポリプロピレン/ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリスチレンを含むポリフ

ェニレンエーテル樹脂/ビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物がそれぞれ20～40/70～30/10～30重量部の範囲の組成では、後述の実施例で示すように、直径1mmのピンポイントゲートによる100mm×100mm×2mmの射出成形平板において、はっきりとした同心円状のフローマークがあらわれる。

【0011】これに対して、本発明に用いられるポリオレフィン樹脂のうち1種または2種以上を用いた上記組成の樹脂組成物からは、まったくフローマークのない光沢のある優れた表面外観の平板を得ることができる。この現象に対する原因は明確ではないが、本発明者らは下記のような事柄が1つの原因であろうと推論している。

【0012】通常のポリオレフィン樹脂を射出成形により成型するとき、成型温度は220℃～250℃であるが、上記の組成物を射出成形により成型するとき、成型温度はそれに比較して260℃～290℃とかなり高い。そのため、ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリスチレンを含むポリフェニレンエーテル樹脂およびビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物成分は高粘度であるのに対して、ポリオレフィン樹脂は低粘度であると考えられる。したがって、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリスチレンを含むポリフェニレンエーテル樹脂およびビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物よりなる組成物は、射出成形により金型内に流入するさい金型表面で急冷され、金型表面においてはこの2者の間に溶融粘度差が生じる。

【0013】ここで、本発明に用いられるポリオレフィン樹脂は、急冷され固化する過程において通常のポリプロピレンに比べて結晶化速度が速いため、もしくは通常のポリプロピレンに比較して高粘度であるために、より高温度で粘度が増加し、ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリスチレンを含むポリフェニレンエーテル樹脂およびビニル芳香族化合物－共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物の粘度に近づくと考えられる。この事がフローマークをなくす効果につながっていると考えられる。

【0014】本発明で用いられる上記①に規定された超高分子量高密度ポリエチレンまたはホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレンおよびブロックポリプロピレンとは、通常の射出成形で用いられるポリオレフィン樹脂の分子量に比較して超高分子量といわれるポリオレフィン樹脂であり、下記の式で定義する重量平均分子量M_wが100万を超えるものである。ここでη_{sp/C}はテトラリン溶液で測定した値である。

【0015】

【数1】

$$\eta_{sp}/C = \frac{(t_s/t_b - 1)}{C} \times F$$

【0016】 t_s : サンプル溶液の落下秒数

t_b : 溶媒のみの落下秒数

C : サンプル濃度

F : 粘度計のFactor

k' : 0.437

【0017】

【数2】

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4k' \eta_{sp} - 1}}{2k' C}$$

【0018】

【数3】

$$M_w = \left\{ \frac{[\eta]}{6.8 \times 10^{-4}} \right\}^{1.4925}$$

【0019】 さらに、 $[\eta]$ と $[M_I]$ の関係は下記の式より求められ、これより本発明で用いられる上記①のポリオレフィン樹脂の $[M_I]$ は0.1以下のものとする。

$$\log [M_I] = -1.47 [\eta] + 3.25$$

これらのポリオレフィン樹脂は流動が極端に乏しく、通常の条件では加工できないものである。ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量 M_w が100万未満では、該ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂またはボリスチレンを含むポリフェニレンエーテル樹脂との金型表面における溶融粘度差が大きくなりすぎてフローマークが発生する。

【0020】 また、上記②において規定された立体規則性とは、95°Cでのトリクロロベンゼン不溶分のアイソタクチックペントッド分率が93%以上、好ましくは95%以上あることである。ここでアイソタクチックペントッド分率とは、A. Zambel 1等によって Macromolecules, 6, 925 (1973) に発表された方法に従い、同位体炭素による核磁気共鳴スペクトル ($^{13}\text{C-NMR}$) を使用して測定されるポリプロピレン分子鎖中のペントッド単位のアイソタクチック分率である。換言すれば、アイソタクチック分率はプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合したものの全プロピレンに対する分率である。

【0021】 ただし、ピークの帰属に関しては Macromolecules, 8, 687 (1975) の記載に基づいて測定した。具体的には $^{13}\text{C-NMR}$ のスペク

トルのメチル炭素領域の全吸収ピークの強度分率をもってアイソタクチックペントッド分率を測定する。また、上記③において記載された1, 3; 2, 4-p, p'-フェニリデンソルビトール、または1, 3; 2, 4-p, p'-アルキル置換フェニリデンソルビトールとは、D-ソルビトールとベンズアルデヒドまたはアルキ

10 ル置換ベンズアルデヒドとの縮合反応から誘導される有機化合物で、疎水性、耐熱性のゲル化剤である。

【0022】 1, 3; 2, 4-アルキル置換フェニリデンソルビトールは、高分子融液のマトリックス中に溶解後、過飽和度（過冷却度）を駆動力として熱可逆的に凝集しテンポラリーなネットワークを形成し、そのとき熱可逆的なゾル-ゲル転移をともなって系がゲル化する。

すなわち、このゲル化合物は、物理的に自己凝集することを特徴とする超分子化合物である。

【0023】 ゾル-ゲル転移の過程で形成する約10nmの棒状の凝集体は、比表面積が大きく、ポリオレフィン樹脂の融液に対して高活性な核剤として作用するものと考えられる。本発明で用いられる上記③のポリオレフィン樹脂は、通常の成形材料として用いられる重量平均分子量が200000以上のポリオレフィン樹脂であり、例えば、アイソタクチックポリプロピレン、超高分子量アイソタクチックポリプロピレン、ポリ(4-メチル-1-ベンテン)、ポリブテン-1、高密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、密度0.90未満の超

30 低密度ポリエチレンや、エチレン、プロピレン、他の α -オレフィン、不飽和カルボン酸またはその誘導体の中から選ばれる2種以上の化合物の共重合体、例えばエチレン/ブテン-1共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、プロピレン/1-ヘキセン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ベンテン共重合体等を挙げることができる。これらのポリオレフィン樹脂は1種のみならず2種以上を併用することができる。これらポリオレフィン樹脂のうち、アイソタクチックポリプロピレン、プロピレン/エチレン共重合体が特に好ましい。

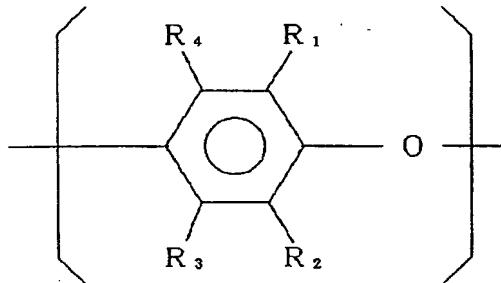
【0024】 また、本発明で用いるポリオレフィン樹脂は、上記した①～③以外のポリオレフィン樹脂のほかに、該ポリオレフィン樹脂と α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で溶融状態、溶液状態で30～350°Cの温度下で反応させることによって得られる公知の変性（該 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が0.01～1.0重量%グラフトまたは付加）ポリオレフィン樹脂であってもよく、さらに上記したポリオレフィン樹脂と該変性ポリオレフィン樹脂の任意の割合の混合物であってもかま

わない。

【0025】本発明に用いられるポリフェニレンエーテル（以下、単にPPEと略記）は、本発明の樹脂組成物が耐熱性、耐衝撃性を発現する上で必須な成分であり、該PPEは、結合単位：

【0026】

【化1】



【0027】（ここで、R1, R2, R3およびR4はそれぞれ水素、ハロゲン、炭素数1～7までの第1級または第2級低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基または少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なっていてもよい）からなり、還元粘度（0.5g/dl, クロロホルム溶液, 30°C測定）が、0.15～0.70の範囲、より好ましくは0.20～0.60の範囲にあるホモ重合体および/または共重合体である。

【0028】このPPEの具体的な例としては、例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類（例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール）との共重合体のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2,6-ジメチル-1,4フェニレンエーテル)が好ましい。

【0029】PPEは公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号記載のHayによる第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号、特公昭5

2-17880号および特開昭50-51197号および同63-152628号等に記載された方法で容易に製造できる。

【0030】また、本発明で用いられるPPEは、上記したPPEのほかに、該PPEと α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で溶融状態、溶液状態、スラリー状態で80～350°Cの温度下で反応させることによって得られる公知の変性（該 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が0.01～10重量%グラフトまたは付加）PPEであってもよく、さらに上記したPPEと該変性PPEの任意の割合の混合物であってもかまわない。また、上記したPPEのほかに、これらPPEにポリスチレンを50重量%を超えない範囲で加えたものも好適に用いることができる。

【0031】本発明に用いられるビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物は、上記のポリオレフィン樹脂とPPEの混和剤（以下、コンパティビライザーと略記）として作用する。すなわちこれららの水添ブロック共重合体は分子鎖中のビニル芳香族重合体ブロック/水添ポリブタジエンブロックを種々変化させることができてこの含有量の変化でPPEとポリオレフィンとの親和性を変化させることができある。

【0032】このコンパティビライザーの共重合形態として、前述のブロック共重合体の他に水添ポリブタジエンブロック部分がビニル芳香族化合物-ブタジエンランダム共重合体の水添ブロックや、ビニル芳香族重合体ブロック部分がビニル芳香族化合物-ブタジエンのランダム共重合体ブロックのような水添ブロック共重合体およびこれらの組み合わせも好ましく用いることができる。

【0033】このコンパティビライザーを構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -第3ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、1,3-ベンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソブレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

【0034】このようなコンパティビライザーの一例としては、アニオン重合して得られるスチレン-ブタジエン共重合体の水素添加物が挙げられ、これらは、例えば、英國特許第1130770号および米国特許第3281383号および同第3639517号に記載された方法や英國特許第1020720号および米国特許第3333024号および同第4501857号に記載された方法で容易に製造できる。

【0035】これらのコンパティビライザーは、通常15～95%の上記したビニル芳香族化合物を共重合した

共重合体であり、この共重合体の結合したビニル芳香族化合物の量はポリオレフィン樹脂とPPEとの混和性を考慮して任意の結合スチレン量を含有する共重合体を1種以上を任意に選択できる。このコンパティビライザーとしては例えば、旭化成工業(株)「タフテック」という商品名で市販されているものを用いることができる。

【0036】本発明の成形体の各成分の量比は、得られる成形体の耐熱性、耐衝撃性等のバランスを考慮して決められる。すなわち、本発明に用いられるポリオレフィン樹脂の好ましい量は10～80重量%であり、より好ましくは15～50重量%である。ポリオレフィン樹脂の量が増大すると成型品の耐油性は顕著に増大するが耐熱性、剛性などの物性は低下する傾向を有する。また、ポリオレフィン樹脂の量が増大するに従い難燃化することが困難になる傾向がある。PPEは20～80重量%、好ましくは30～60重量%用いられる。PPEの量が多い場合は高剛性、高耐熱性となるが、樹脂組成物の流動性が悪化する。ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物共重合体の水素添加物から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体は5～40重量%、好ましくは10～30重量%用いられる。水添ブロック共重合体の添加量が多い場合は樹脂組成物の相溶性が良好になる傾向があるが、耐熱性が低下し難燃化が難しくなる傾向を有する。これらの合計100重量部が本発明の樹脂部分を構成する。

【0037】本発明の樹脂組成物には芳香族系リン酸エステルを添加することができる。芳香族系リン酸エステルはPPEの難燃剤として有効であり、さらに流動性改良剤としても有効である。これら芳香族系リン酸エステルとしては、例えばトリフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェートや芳香族縮合リン酸エステル等が挙げられ、なかでもトリフェニルホスフェートや芳香族縮合リン酸エステルが好ましい。

【0038】本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわないでかつ難燃性を付与するために、樹脂組成物に芳香族ハロゲン系難燃剤を5～30重量%、難燃助剤を1～10重量%及び芳香族系リン酸エステル1～15重量%を加えることができる。芳香族ハロゲン系難燃剤が5%未満では難燃化の効果が期待できず、30重量%を超えると耐衝撃性が低下する。また、難燃助剤が1重量%未満では難燃化の効果が期待できず、10重量%を超えるとグローリング時間が長くなり難燃性のランクが悪くなる。

【0039】芳香族ハロゲン系難燃剤はハロゲン含有率が50重量%以上の芳香族系難燃剤であり、なかでも芳香族臭素化合物が好ましく、例えばヘキサブロムベンゼン、ペンタブロムベンゼン等の臭素化ベンゼン、ベンタ

ブロムブロムトルエン、テトラブロムトルエン等の臭素化トルエン、テトラブロムキシレン、トリブロムキシレン等の臭素化キシレン、ペンタブロムフェノール、テトラブロムレゾルシン、トリブロムビロガロール、ナトリウムベンタブロムフェノレート等の臭素化フェノールおよびその金属塩、ベンタブロムアニリン、テトラブロムアニリン等の臭素化アニリン、ベンタブロム安息香酸、テトラブロム安息香酸およびその誘導体、テトラブロムサリチル酸、テトラブロムトルイル酸、テトラブロムクレゾール等の臭素化ベンゼン異種置換体、臭素化ビフェニル、臭素化ジフェニルエーテル、臭素化ジフェニルチオエーテル等の臭素化ジフェニル誘導体、トリブロムボリスチレン、臭素化ボリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂等の臭素化芳香族重合体等が挙げられる。中でも、耐ブリードアウト性の観点で臭素含有量が60重量%以上で、かつ分子量が5000以上の臭素化ボリスチレンが好ましい。臭素化ボリスチレンは、例えば、米国F E R R O社よりPYRO-CHEKという商品名で市販されている「PYRO-CHEK 68PB」等が利用できる。難燃助剤は三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、ホウ酸亜鉛、ホウ砂などのホウ素化合物等が挙げられ、なかでも三酸化アンチモンが好ましい。

【0040】本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の附加的成分、例えば、酸化防止剤、耐候性改良剤、ポリオレフィン用造核剤、スリップ剤、無機または有機の充填剤や補強剤（ガラス繊維、カーボン繊維、ウィスカ、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト等）、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。

【0041】本発明の樹脂組成物は、表面外観が重視される自動車分野、電気・電子分野で利用でき、例えば、自動車部品としてバンパー、ドア、ドアーパネル、フェンダー、モール、エンブレム、ホイールカバー、エンジンフード、ルーフ、spoiler等の外装部品、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装部品、また電気部品としてはOA機器、テレビ、ビデオデッキ、ビデオカメラ、テレビゲーム、各種ディスクプレーヤー等の内外部品のキャビネットないしはケース等に適している。

【0042】

【実施例】本発明を実施例によって、さらに詳細に説明するが、これらの実施例により本発明の範囲が限定されるものではない。

【0043】

【実施例1】1,3:2,4-p,p'-ジトリリデンソルビトール（以下PDTsと略記）0.3重量部、アソタクチックポリプロピレン（旭ポリプロE1100、旭化成工業(株)製）25重量部、還元粘度0.52のPPE45重量部、ボリスチレン（GPPSスタイ

ロン685、旭化成工業(株)製)5重量部、スチレン-ブタジエンプロック共重合体の水素添加物(HTR-1、結合スチレン量65重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99.9%)15重量部、スチレン-ブタジエンプロック共重合体の水素添加物(HTR-2、結合スチレン量40重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99.9%)10重量部、トリフェニルfosfate(TPP、大八化学工業所(株)製)6重量部、酸化防止剤(Irganox1010、チバガイギー社製)0.5重量部、カーボンブラックマスター-バッチベレット(GPPS/チエンネルブラック=70/30)4.5重量部をヘンシェルミキサーでブレンド後、同方向回転2軸押出機(ZSK25; WERNER & PFFLEIDERER社製)を用い、全ニーディングプロックのL/D=13.4、($\pi \cdot d \cdot N/h$)=98.1、設定温度260°Cの条件で溶融混練し、押し出したストランドをペレット化した。

【0044】ここで得たペレットを250~280°Cに設定したスクリューインライン型射出成型機に供給し、ノズル型口径1mmのピンポイントゲートで金型温度70°Cで100mm×100mm×2mmの平板を射出速度225mm/secで成型した。得られた平板を目視観察で評価したところ、真黒な光沢のある、フローマークの完全にないものであった。

【0045】

【比較例1】PDTsを配合しなかった以外は実施例1と同じ組成、同じ方法により100mm×100mm×2mmの平板を作製し、目視観察で評価した。平板は黒色が薄く、表面光沢がなく、かつ平板を水平状態から約20度垂直方向へ傾けたとき、ゲートから広がる波状の細かいフローマークが観察された。この様子を図1に示した。

【0046】

【実施例2】MI=0.4、TCB不溶分のアイソタクチックベンタッド分率98%の高結晶性ポリブロビレンXF1932(チッソ(株)製HCPP)還元粘度0.52のPPE25重量部ポリスチレン(GPPSスタイロン685)25重量部、HTR(結合スチレン量65重量%)20重量部、TPP7重量部、プロム化ポリスチレン(PYRO-CHEK 68PB; FERRO社製)20重量部、3酸化アンチモン4重量部、カーボンブラックマスター-バッチベレット(GPPS/チエンネルブラック=70/30)4.5重量部を用いたほかは実施例1と同様にして平板を作製した。

【0047】得られた100mm×100mm×2mmの平板を目視観察で評価したところ、真黒な光沢のある、フローマークの完全にない美麗な外観のものであった。

【0048】

【実施例3】超高分子量のアイソタクチックポリブロビ

レンMw=300万、MI=0(本条件では流れない)

25重量部を用いた以外は実施例1と同じ組成、同じ方法により100mm×100mm×2mmの平板を作製し、目視観察で評価した。得られた平板は実施例1と同様、真黒な光沢のある、フローマークの完全にない美しい外観のものであった。

【0049】

【実施例4】PDTs(ゲルオールD、新日本理化(株)製)0.5重量部、エチレン含有量5.0%の射

10出成形用ランダムポリブロビレン(旭ポリブロE3101、旭化成工業(株)製、MI=0.5)40重量部、還元粘度0.52のPPE40重量部、実施例1で用いたHTR-1を10重量部、結合スチレン量40重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99.9%のスチレン-ブタジエンプロック共重合体の水素添加物(タフテックH1041、旭化成工業(株)製)10重量部、酸化防止剤(Irganox1010、チバガイギー社製)0.5重量部、難燃剤としてプロム化ポリスチレン(PYRO-CHEK LM、Ferro社製)20重量部、三酸化アンチモン5重量部、カーボンブラックマスター-バッチベレット(GPPS/チエンネルブラック=70/30)4重量部をヘンシェルミキサーでブレンド後、実施例1と同様に処理して黒色ベレットを得た。ここで得たベレットを250~280°Cに設定したスクリューインライン型射出成型機に供給し、ノズル型口径1mmのピンポイントゲートで金型温度70°Cで100mm×100mm×2mmの平板を射出速度225mm/secで成型した。得られた平板を目視観察で評価したところ、真黒な光沢のある、フローマークの完全にないものであった。また、長さ12.5cm×幅1.2cm×厚さ1/8インチのタンザク型試験片を成形し、得られた試験片にてASTM D256にもとづくIzod衝撃試験(ノッチ付き)を実施したところ、35kg·cm/cmのきわめて耐衝撃性に優るものであった。また、長さ12.5cm×幅1.2cm×厚さ1/16インチのタンザク型試験片を成形し、得られた試験片にてUL94にもとづく垂直型燃焼試験を実施したところ、平均燃焼時間3.8sec、最大燃焼時間8.2secで、グローイング及び溶融滴下はなく、V-0に判定されるものであった。

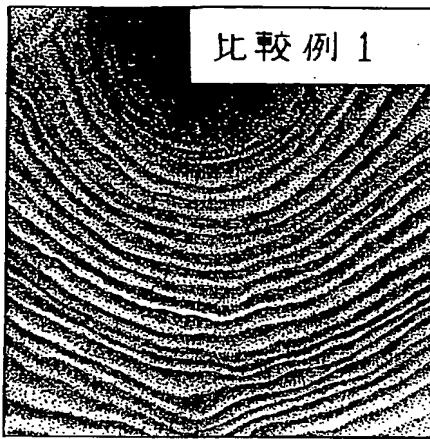
【0050】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、従来のトリフェニレンエーテルとポリオレフィン樹脂をブレンドした樹脂組成物に比べて、射出成形時のフローマークが大幅に減少し、従って表面外観が大幅に改良される。したがって、表面外観を重要視する組成物に好ましく用いられることが期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】比較例1によって得られた平板の表面構造図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
C 08 L 71/12

識別記号
L Q P

府内整理番号
9167-4J

F I

技術表示箇所

